

UDC 620.193.4:665.6

Author: KATAMANOV Vladimir Leonidovich, Ph.D. in Chemistry, Professor of the Department «Environmental Protection and Prudent Exploitation of Natural Resources», Ufa State Petroleum Technological University, Kosmonavtov St., 1, Ufa, Bashkortostan Republic, Russia, 450062, oosripr@ugues.ru;

Author: NAZAROV Alexey Mikhaylovich, Doctor of Chemistry, Professor of the Department «Environmental Protection and Prudent Exploitation of Natural Resources», Ufa State Petroleum Technological University, Kosmonavtov St., 1, Ufa, Bashkortostan Republic, Russia, 450062, oosripr@ugues.ru;

Author: GARANKOV Ivan Nikolaevich, Senior Research Associate of the Department «Environmental Protection and Prudent Exploitation of Natural Resources», Ufa State Petroleum Technological University, Kosmonavtov St., 1, Ufa, Bashkortostan Republic, Russia, 450062, oosripr@ugues.ru;

Author: TUKTAROVA Iren Olvertovna, Ph.D. in Engineering, Professor, Head of Department «Environmental Protection and Prudent Exploitation of Natural Resources», Ufa State Petroleum Technological University, Kosmonavtov St., 1, Ufa, Bashkortostan Republic, Russia, 450062, umrko@mail.ru

RESEARCH OF FORMATION OF DEPOSITS IN TECHNOLOGICAL DEVICES AND CORROSION OF CONTACT DEVICES FROM STAINLESS STEEL

EXTENDED ABSTRACT:

The paper shows that for majority of technological plants used to process hydrocarbon raw materials when operating a problem of formation of deposits in still-head pipes after the rectifying and stabilization columns, furnaces and other technology devices in oil processing is still of great importance.

The structure of still-head deposits of furnace coils and rectifying columns has been studied by the example of small technological plant (STP) of JSC Kondensat (Aksay, the Republic of Kazakhstan). It was determined that key components of these deposits are sulfides of iron and copper as well as elementary sulfur.

It is shown that the surface of contact devices of STP – grids made of stainless steel of brand 12X18H10T, is substantially subject to corrosion. These samples are the structures which are still keeping geometry of initial grids, but lost their functional properties and characteristics. When mechanical influence is applied such samples easily transform into gray high-disperse powder.



During operation period of STP various corrosion inhibitors and deemulgators (for example, TAL-25-13-R) have been tested.

At the same time practically all tested brands of corrosion inhibitors couldn't decrease corrosion of stainless steel and formation of firm deposits in still-head pipes of technological devices. The existing corrosion inhibitors create protection on the boundary of phases metallic surface – liquid, but they aren't efficient on the boundary of phases metallic surface – liquid – steam-gas phase (at the temperature of 150–250°C).

The authors propose the mechanism of formation of these compounds based on result of corrosion of metal gauzes made of stainless steels brand X6CrNi-Ti18-10 in the presence of sulphurous compounds.

An active method of corrosion prevention is recommended to apply. The method is based on creation of nanodimensional anticorrosion coatings from binary compounds (such as titanium nitride) or pure metals (Ni, Cr, Ti, Cd, Zn, etc.). These metals don't reduce initial high parameters of grids by heat conductivity and heat capacity, that makes possible to increase significantly life cycle of contact devices and, as a result, to improve considerably operational and economic indicators of operating technological plants used to process oil raw materials.

Key words: still-head pipes, still-head deposits, technological devices, corrosion, inhibitors, metal gauzes, stainless steel, nanodimensional coatings.

DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-6-131-150](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-6-131-150)

MACHINE-READABLE INFORMATION ON CC-LICENSES (HTML-CODE) IN METADATA OF THE PAPER

```
<a rel="license" href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/"></a><br /><span xmlns:dct="http://purl.org/dc/terms/" href="http://purl.org/dc/dcmitype/Text" property="dct:title" rel="dct:type">Research of formation of deposits in technological devices and corrosion of contact devices from stainless steel. </span> by <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2017, Vol. 9, no. 6, pp. 131–150. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-6-131-150. " property="cc:attributionName" rel="cc:attributionURL">Katamanov V.L., Nazarov A.M., Garankov I.N., Tuktarova I.O. </a> is licensed under a <a rel="license" href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">Creative Commons Attribution 4.0 International License</a>.<br />Based on a work at <a xmlns:dct="http://purl.org/dc/terms/" href="http://nanobuild.ru/en_EN/nanobuild-6-2017/" rel="dct:source">http://nanobuild.ru/en_EN/nanobuild-6-2017/</a>.<br />Permissions beyond the scope of this license may be available at <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="umrko@mail.ru" rel="cc:morePermissions">umrko@mail.ru</a>.
```



References:

1. *Revenko A.G.* Rentgenospektral'nyj fluorescentnyj analiz prirodnyh materialov [Fluorescent ray spectral analysis of natural materials]. Novosibirsk, Nauka [Science], 1994. (In Russian).
2. *Losev N.V.* Kolichestvennyj rentgenospektral'nyj fluorescentnyj analiz [The quantitative X-ray spectrum fluorescent analysis]. Moscow, Nauka [Science], 1969. (In Russian).
3. *Nekrasov B.V.* Osnovy obshchej himii [Fundamentals of the general chemistry]. Vol. 1. 3rd edition. Moscow: Himiya [Chemistry], 1973. (In Russian).
4. GOST 5632-72. Legirovannye nerzhaveyushchie stali i splavy korrozionno-stojkie, zharostojkie i zharoprochnye [Alloyed stainless steels and alloys corrosion resistant, heat-resistant and heat resisting]. (In Russian).
5. Marochnik stalej i splavov [Steel and alloys grade guide] / V. G. Sorokin, A. V. Volosnikova, S. A. Vyatkin et al. Edited by. V. G. Sorokina. Moscow, Mashinostroyeniye [Mechanical engineering], 1989. (In Russian).
6. *Gragnolino G., Macdonald D.* Intergranular Stress corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steel at Temperatures Below 1000 °C – A Review. *Corrosion*. 1982. Vol. 38. № 8. pp. 408–424. (In English).
7. *Houyi Maa, Xiaoliang Chenga, Shenhao Chena, Chao Wanga, Jiping Zhanga, Huaquan Yangb.* An ac impedance study of the anodic dissolution of iron in sulfuric acid solutions containing hydrogen sulfide. *J. Electroanal. Chem.* 1998. Vol. 451, № 3, pp.11–17. (In English).
8. *Podobaev N.I., Kozlov A.N.* Kinetika ehlektrodnyh processov na zheleze i pirite v vodnom i nevodnom hloridnyh rastvorah v prisutstvii serovodoroda i sery [Kinetics of electrode processes on iron and pyrite in water and nonaqueous chloride solutions in the presence of hydrogen sulfide and sulfur]. *Zashchita metallov [Protection of metals]*, 1987, Vol. 23, № 4, pp. 648–653. (In Russian).
9. *Suhotin A.M., Archakov YU.I.* Korroziionnaya stojkost' oborudovaniya himicheskikh proizvodstv. Neftepererabatyvayushchaya promyshlennost' [Corrosion resistance of the equipment of chemical productions. Oil-processing industry]. Spravochnoe rukovodstvo [Reference guide]. Saint Petersburg, Himiya [Chemistry], Len. Otdelenie [S.Petersburg branch], 1990. (In Russian).
10. *Tur'yan YA.I.* Okislitel'no-vozstanovitel'nye reakcii i potencialy v analiticheskoj himii [Oxidation-reduction reactions and potentials in analytical chemistry]. Moscow, Himiya [Chemistry], 1989. (In Russian).
11. *Latypova F.M., Tuktarova I.O., Katamanov V.L., Tsyurulnik R.F.* Natural hydrocarbon raw materials as a source of sulphides receiving. *J. Procedia Engineering*, 2015, Vol. 113, pp.37-42.
12. *Latypova F.M., Nugumanov R.M., Biktasheva L.F., Tuktarova I.O.* Vydelenie i issledovanie sostava seraorganicheskikh soedinenij vysokosernistoj nefti [Separation and study of the composition of sulfur-containing compounds of high sulfur content oil].



- tion and research of organosulfur compounds content of high-sulfur crude oil]. SOCAR Proceedings, 2016, № 3, pp. 61-65. (In Russian).
13. *Bannov P.G.* Processy pererabotki nefiti [Oil refining processes]. Moscow, CNIITEHNeftekhim, 2000. (In Russian).
 14. *Ahmetov S.A.* Tekhnologiya glubokoj pererabotki nefiti i gaza: Uchebnoe posobie dlya vuzov [Technology of deep oil refining and gas: Manual for higher education institutions]. Ufa, Gilem, 2002. (In Russian).
 15. *Tuktarova I.O.* Sostav i zakonomernosti vygoraniya koksovyh otlozhenij zhelezookisnogo katalizatora pererabotki vysokomolekulyarnogo neftyjanogo syr'ya [Structure and regularities of burning out of coke deposits of the iron oxide catalyst of processing of high-molecular oil raw materials]. Dissertaciya na soiskanie uchenoj stepeni kandidata tekhnicheskikh nauk / Ufinskij gosudarstvennyj neftyanoj tekhnicheskij universitet [The thesis for degree of Ph.D. in Engineering, the Ufa state oil technical university]. Ufa, 1995. (In Russian).
 16. *Vezirov R.R., Tuktarova I.O., Yavgil'din I.R., Kuz'mina Z.F., Telyashev E.G., Khairudinov I.R., Imashev U.B.* Oxygen compounds in 350°C-EP fraction from thermocatalytic processing of heavy feed. Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 1995. Vol. 31, № 6, p. 285. (In English).
 17. *Telyashev E.G., Vezirov R.R., Yavgil'din I.R., Tuktarova I.O., Telyashev G.G., Imashev U.B.* Elemental composition of deposits on natural iron oxide catalyst in processing medium-sulfur feed. Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 1995. Vol. 31, № 6, p. 288. (In English).
 18. *Telyashev E.G., Vezirov R.R., Yavgil'din I.R., Tuktarova I.O., Telyashev G.G., Imashev U.B.* Chemical composition of the sediments formed upon the sulfur stock processing in the presence of the catalysts based on natural iron oxide. Khimiya i Tekhnologiya Topliv i Masel [Chemistry and Technology of Fuels and Oils], 1995, № 6, pp. 28-30. (In Russian).
 19. *Vezirov R.R., Gorban' O.V., Tuktarova I.O., Telyashev E.H.G., Imashev U.B.* Obrazovanie uglerodnyh otlozhenij pri pererabotke uglevodorodnogo syr'ya na metallsoederzhashchih katalizatorah [Formation of carbon deposits when processing hydrocarbonic raw materials on metal-containing catalysts]. Bashkirskij himicheskij zhurnal [Bashkir chemical journal], 1996, Vol. 3, № 3, pp. 39-42. (In Russian).
 20. *Ahmetov L.I., Kolbin A.M., Ismagilov F.R., Podshivalin A.V., Tuktarova I.O.* Utilizaciya produktov demerkaptanizacii uglevodorodnogo syr'ya [Utilization of products of a demerkaptanization of hydrocarbonic raw materials]. Himiya i tekhnologiya topliv i masel [Chemistry and technology of fuels and oils], 1999, № 3, pp. 8-9. (In Russian).
 21. *Keshe G.* Korroziya metallov. Fiziko-himicheskie principy i aktual'nye problem [Corrosion of metals. Physical and chemical principles and current problems]. Moscow, Metallurgiya [Metallurgy], 1984. (In Russian).



22. *Garan'kov I.N., Katamanov V.L., Nazarov A.M., Tuktarova I.O.* O prichinah obrazovaniya otlozhenij v shlemovyh liniyah rektifikacionnogo oborudovaniya pri neftepererabotke [About the origins of formation of deposits in the still-head lines of rectifying equipment at oil processing]. Sbornik materialov IX mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii «Fundamental'naya nauka i tekhnologii – perspektivnye razrabotki» [Proceedings of the IX international scientific and practical conference «Fundamental Science and Technologies – Perspective Developments»]. Ufa, 2016, pp. 189–190. (In Russian).
23. *Garan'kov I.N., Katamanov V.L., Nazarov A.M., Tuktarova I.O.* Obrazovanie otlozhenij v shlemovyh liniyah rektifikacionnogo oborudovaniya pri neftepererabotke: prichiny i puti resheniya problemy [Formation of deposits in the still-head lines of the rectifying equipment at oil processing: the reasons and solutions of a problem]. Sbornik materialov XXX Mezhdunarodnoj nauchno-tekhnicheskoy konferencii, posvyashchennoj pamyati akademika Akademii nauk Respubliki Bashkortostan Dilyusa Lutfullicha Rahmankulova «Himicheskie reaktivy, reagenty i processy malotonnazhnoj himii» [Proceedings of the XXX International scientific and technical conference devoted to memory of the academician of Academy of Sciences of the Republic of Bashkortostan Dilyus Lutfullich Rakhmankulov «Chemical reactants, reagents and processes of low-tonnage chemistry»]. Ufa, 2016, pp. 190–191. (In Russian).
24. *Rizvanov R.G., Mulikov D.Sh., Karetnikov D.V., Cherepashkin S.E., Shirgazina R.F.* Corrosion resistance of «tube – tubesheet» weld joint obtained by friction welding. *Nanotekhnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction*. 2017, Vol. 9, no. 4, pp. 97–115. DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-4-97-115](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-4-97-115). (In Russian).
25. *Pavlenko V.I., Cherkashina N.I., Yastrebinsky R.N.* Creating nanoshell on the surface of titanium hydride bead. *Nanotekhnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction*. 2016, Vol. 8, no. 6, pp. 102–119. DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-6-102-119](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-6-102-119). (In Russian).

DEAR COLLEAGUES!**THE REFERENCE TO THIS PAPER HAS THE FOLLOWING CITATION FORMAT:**

Katamanov V.L., Nazarov A.M., Garankov I.N., Tuktarova I.O. Research of formation of deposits in technological devices and corrosion of contact devices from stainless steel. *Nanotekhnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction*. 2017, Vol. 9, no. 6, pp. 131–150. DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-6-131-150](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-6-131-150). (In Russian).



УДК 620.193.4:665.6

Автор: КАТАМАНОВ Владимир Леонидович, канд. хим. наук, доц. каф. «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов», ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»; ул. Космонавтов, 1, г. Уфа, Республика Башкортостан, Россия, 450062, oosripr@ugues.ru;

Автор: НАЗАРОВ Алексей Михайлович, д-р хим. наук, проф. каф. «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов», ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»; ул. Космонавтов, 1, г. Уфа, Республика Башкортостан, Россия, 450062, oosripr@ugues.ru;

Автор: ГАРАНЬКОВ Иван Николаевич, ст. науч. сотр. каф. «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов», ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»; ул. Космонавтов, 1, г. Уфа, Республика Башкортостан, Россия, 450062, oosripr@ugues.ru;

Автор: ТУКТАРОВА Ирэн Ольвертовна, канд. техн. наук, доц., зав. каф. «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов», ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»; ул. Космонавтов, 1, г. Уфа, Республика Башкортостан, Россия, 450062, umrko@mail.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ОТЛОЖЕНИЙ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ АППАРАТАХ И КОРРОЗИИ КОНТАКТНЫХ УСТРОЙСТВ ИЗ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ

АННОТАЦИЯ К СТАТЬЕ (АВТОРСКОЕ РЕЗЮМЕ, РЕФЕРАТ):

В статье показано, что при эксплуатации большинства технологических установок по переработке углеводородного сырья по-прежнему актуальной остается проблема образования отложений в шлемовых трубах после ректификационных и стабилизационных колонн, печей и иных технологических аппаратов, используемых в нефтепереработке.

Состав шлемовых отложений змеевиков печи и ректификационных колонн был исследован на примере малой технологической установки (МТУ) АО «Конденсат» (г. Аксай, Республика Казахстан). Было определено, что ключевыми компонентами данных отложений являются сульфиды железа и меди, а также элементарная сера.

Показано, что поверхность контактных устройств аппаратов МТУ – сеток из нержавеющей стали марки 12X18H10T – в значительной степени подвержена коррозии. Эти образцы представляют собой структуры, все еще сохраняющие геометрию исходных сеток, но утратившие их функциональные



свойства и характеристики. При приложении механического воздействия такие образцы легко превращаются в серый высокодисперсный порошок.

В процессе эксплуатации технологической установки МТУ были апробированы разнообразные ингибиторы коррозии и деэмульгаторы типа ТАЛ-25-13-Р по ТУ У 24.1-00135390-114-2002 с изменением 1, Адди ТОП по СТО 67177647-14-2012, ИКБ-4 и ИКБ-4-У по ТУ 38.101460-74, ДИН-4 по ТУ 2226-001-34743072-98 и т.д. При этом практически все использованные марки ингибиторов коррозии не смогли решить задачи снижения коррозии нержавеющей стали и образования твердых отложений в шлемовых трубах технологических аппаратов. Существующие ингибиторы коррозии создают защиту на границе раздела фаз металлическая поверхность – жидкость, однако они не эффективны на границе раздела фаз металлическая поверхность – жидкость – парогазовая фаза (при температуре 150–250°C).

Предложен механизм образования данных соединений в результате коррозии металлических сеток из нержавеющей сталей марки 12Х18Н10Т в присутствии сернистых соединений.

Рекомендовано применение активного метода защиты от коррозии путем создания наноразмерных антикоррозионных покрытий из бинарных соединений (таких как нитрид титана) или чистых металлов (Ni, Cr, Ti, Cd, Zn и т.д.), не снижающих высокие исходные показатели сеток по теплопроводности и теплоемкости, что позволит существенно увеличить срок службы контактных устройств и, как следствие, значительно улучшить производственные и экономические показатели действующих технологических установок по переработке нефтяного сырья.

Ключевые слова: шлемовые трубы, шлемовые отложения, технологические аппараты, коррозия, ингибиторы, металлические сетки, нержавеющая сталь, наноразмерные покрытия.

DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-6-131-150

МАШИНОЧИТАЕМАЯ ИНФОРМАЦИЯ О СС-ЛИЦЕНЗИИ В МЕТАДАННЫХ СТАТЬИ (HTML-код):

```
<a rel="license" href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/"></a><br />Произведение «<span xmlns:dct="http://purl.org/dc/terms/" href="http://purl.org/dc/dcmitype/Text" property="dct:title" rel="dct:type">Исследование образования отложений в технологических аппаратах и коррозии контактных устройств из нержавеющей стали </span>» созданное автором по имени <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная</a>.<br />Основано на произведении с <a xmlns:dct="http://purl.org/dc/terms/" href="http://nanobuild.ru/ru_RU/nanobuild-6-2017/" rel="dct:source">http://nanobuild.ru/ru_RU/nanobuild-6-2017/</a>.<br />Разрешения, выходящие за рамки данной лицензии, могут быть доступны на странице <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="mailto:umrko@mail.ru" rel="cc:morePermissions">umrko@mail.ru</a>.
```



При эксплуатации большинства технологических установок по переработке углеводородного сырья по-прежнему актуальной остается проблема образования отложений в шлемовых трубах после ректификационных и стабилизационных колонн, печей и иных технологических аппаратов, используемых в нефтепереработке.

В процессе ректификации углеводородов, как правило, используются аппараты с наполнителем в виде металлических сеток из нержавеющей стали. Наиболее действенным способом повышения работоспособности оборудования в агрессивных средах (в рассматриваемых условиях это: высокая температура – 150–250 °С, содержание в нефтяном сырье сероводорода, сульфидов, меркаптанов и других сернистых соединений – до 0,02%, а также наличие паров воды) является применение специальных коррозионно-стойких легированных сталей. Например, одним из наиболее распространенных видов сплавов является сталь марки 12X18H10T. Высокие теплопроводность, теплоемкость, механическая прочность, низкая способность к коррозии таких сталей в малоагрессивных средах – все это позволяет при сравнительно небольших объемах и высотах заполнителя в аппаратах достичь хороших результатов разделения углеводородов за счет повышенного числа теоретических тарелок, обеспечивающих процесс ректификации.

Однако нержавеющие стали данного типа также подвержены коррозии, а имеющийся на российском рынке ассортимент ингибиторов коррозии для процессов нефтепереработки не позволяет в полной мере осуществить эффективную защиту контактных устройств из нержавеющей стали ректификационных и подобных им аппаратов от коррозии при их эксплуатации в агрессивных высокотемпературных условиях, в результате чего промышленные предприятия несут большие убытки от снижения производительности установок и осуществления частых планово-предупредительных ремонтов по демонтажу и замене



сеточного материала, также очистки кубов колон и шлемовых линий установок.

Исследование причин образования отложений в шлемовых линиях ректификационных колонн и змеевиках технологических печей проводилось для действующей малой технологической установки (МТУ) АО «Конденсат» (г. Аксай, Республика Казахстан) с производительностью переработки по сырью (нефть или смесь нефти с газовым конденсатом) 500–600 тысяч тонн в год.

При проведении на МТУ планово-профилактических работ из демонтированных шлемовых труб трех технологических аппаратов (змеевик печи Н115Р, колонны С201А и С201С) был произведен отбор проб как по глубине, так и по высоте внутреннего пространства труб.

Физико-химическое исследование проб показало, что образцы значительно различаются между собой по своей консистенции и по составу. Даже в пределах одного образца среди мазеподобных или желеобразных субстанций встречаются агломераты с более высокими характеристиками усилия сдвига. Особенно повышенной плотностью и вязкостью обладали продукты, находящиеся в начале отложений в шлемовых трубах, а также вблизи стенок труб. Это, вероятно, объясняется градиентом распределения температуры и временем образования и накопления отложений по объему труб.

Исследование качественного и количественного состава отложений проводилось методами гравиметрического анализа, электрохимического анализа, атомно-абсорбционной спектроскопии, газожидкостной хроматографии, энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии (ЭДРФС) [1–2].

Для эксперимента были подготовлены таблетки на основе борной кислоты марки «хч» с прессованием на таблетирующем прессе с усилием 5 тонн в течение 5 минут. Содержание отложений в составе таблетки составляло 5–10% масс.

Результаты исследований отложений методом ЭДРФС приведены в табл. 1 и в табл. 2.

Большая часть твердой фазы проб отложений представлена двухвалентным железом, вымытым агрессивным агентом S-2, и содержит большое количество (до 70%) элементарной серы в избытке, что может свидетельствовать о протекании процессов сульфидной коррозии металла оборудования. В то же время присутствие в составе проб некоторых



Таблица 1

**Качественный и количественный состав отложений
в шлемовых трубах**

№ п/п	Массовое содержание элемента или соединения в отложениях для различных точек отбора, % масс.										
	S	Fe	Ca	Cr	P	Cu	Mn	Zn	Mo	CO ₂ *	FeS**
<i>Змеевик печи H115P</i>											
1	6,882	4,318	0,244	0,236	–	0,024	0,019	0,017	0,014	88,241	6,9
<i>Колонна C201A</i>											
2	28,739	5,417	2,331	0,192	0,571	0,077	0,017	0,008	0,011	62,857	8,5
<i>Колонна C201C</i>											
3	4,675	1,000	0,354	0,184	0,132	0,027	0,017	0,011	0,010	93,783	1,57

Примечание:

* – содержание углерода указано в пересчете на CO₂;

** – содержание FeS определено на основании концентрации Fe в отложениях.

Таблица 2

**Состав отложений в шлемовых трубах в пересчете на основные
присутствующие элементы и соединения**

№ п/п	Содержание основных элементов и соединений в отложениях для различных точек отбора, % масс.			
	S	Cr	CuS	FeS
<i>Змеевик печи H115P</i>				
1	37,25	0,236	0,20	59,68
<i>Колонна C201A</i>				
2	69,03	0,192	0,21	22,88
<i>Колонна C201C</i>				
3	50,35	0,184	0,43	25,26



количеств атомов Cu, Cr, Mn, Zn и других металлов можно объяснить, исходя из следующих предположений:

1. Известно, что в нефтях могут содержаться тяжелые металлы Cu, Cr, V, Ni и другие до 0,02–0,03% [3]. Однако исследования показали, что в составе используемого на МТУ нефтяного сырья содержатся Cu в количестве 0,002% и Fe – 0,005 % соответственно;

2. Другим вариантом объяснения состава шлемовых отложений может быть коррозия сеток из нержавеющей стали с последующим переносом и осаждением продуктов коррозии на поверхности аппаратов и шлемовых труб.

Визуальный осмотр отработанных металлических сеток свидетельствует о том, что их поверхность в значительной степени подвержена коррозии. При микроскопическом исследовании с помощью микроскопа марки МС51 с кратностью увеличения 1400 как исходных образцов отработанных сеток, так и подвергшихся незначительной очистке, обращает на себя внимание то, что поверхность последних напоминает поверхность Никеля Ренея, иначе – «скелетного никеля». Эти образцы представляют собой структуры, все еще сохраняющие геометрию исходных сеток, но утратившие их функциональные свойства и характеристики. При приложении механического воздействия такие образцы легко превращаются в серый высокодисперсный порошок, частицы которого имеют большое количество пор, вследствие чего удельная поверхность составляет около 100 м²/г. Особенностью таких продуктов является сравнительно небольшие для них значения теплоемкости и теплопроводности.

Сталь марки 12X18H10T (AISI 321) – нержавеющая титаносодержащая, аустенитного класса, химический состав которой регламентирован ГОСТ 5632-72 [4]. Аустенитные хромоникелевые нержавеющие стали данного типа обладают коррозионной стойкостью и используются на нефтеперерабатывающих предприятиях.

Согласно ГОСТ 5632-72 в сталях, не легированных медью, ограничивается остаточная массовая доля меди – не более 0,30% [5]. Однако по согласованию изготовителя с потребителем, что чаще и наблюдается на практике, в стали марок 12X18H10T допускается присутствие остаточной меди не более 0,40%.

Для подтверждения этой гипотезы были проведены ЭДРФС-исследования количественного и качественного состава отработанных



металлических сеток установки МТУ. Результаты исследований отложений методом ЭДРФС приведены в табл. 3.

Таблица 3

**Качественный и количественный состав отработанных сеток
с различных точек отбора**

№ п/п	Место расположения сетки	Массовое содержание элемента или соединения в отложениях для различных точек отбора, % масс.						
		S	Fe	Ca	Cu	Cr	Cl	CO ₂ *
1	Печь Н115Р	0,221	42,005	0,003	0,002	6,012	0,321	51,427
2	Колонна С201А	0,135	44,132	0,002	0,002	7,112	0,032	48,835
3	Колонна С201С	0,135	21,321	0,002	0,004	11,756	0,030	66,752

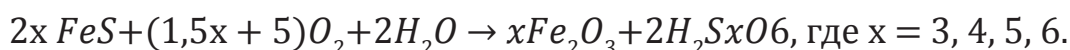
Примечание: * – содержание углерода указано в пересчете на CO₂.

Из табл. 3 видно, что из трех исследованных образцов наименьшую устойчивость к механическому воздействию показал третий образец – Колонна С201С. Сопоставление полного состава стали по ГОСТ 5632-72 [4] и данных по корродированным образцам металлических сеток показывает, что происходит разрушение металлического остова сетки за счет преимущественного взаимодействия серосодержащих веществ с атомами Fe и Cu.

Переход плотной кристаллической структуры металлических сеток аппаратов в легко разрушаемые образцы с пористой поверхностью, что, очевидно, отрицательно сказывается на параметрах технологического процесса ввиду резкого снижения теплоемкости, теплопроводности материала сеточного полотна и, с большой долей уверенности, уменьшения числа теоретических тарелок конкретного аппарата.

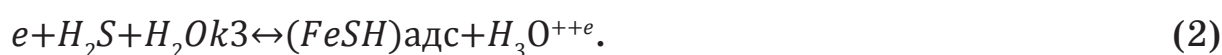
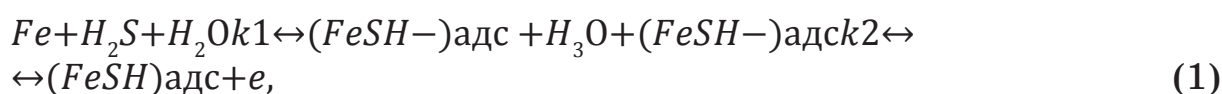
В период простоя оборудования на ремонте или по другим причинам возрастает вероятность межкристаллитного коррозионного растрескивания сенсibilизированных нержавеющей сталей под действием полиотионовых кислот [6], которые образуются в период простоя оборудования при контакте сульфида железа (всегда имеющегося в аппаратуре нефтеперерабатывающих установок) с кислородом воздуха и влагой по реакции:



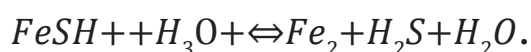


Межкристаллитному коррозионному растрескиванию под действием полиотионовых кислот подвержены в основном сенсibilизированные нержавеющие стали [6].

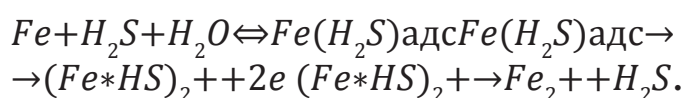
В исследованиях [7] импеданс железного электрода в кислых сероводородсодержащих средах показаны две схемы растворения железа:



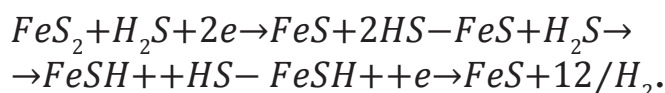
Далее по реакциям (1) и (2) следует окисление промежуточного комплекса $(FeSH)_{адс}$ в лимитирующей стадии $FeSH + k4 \rightarrow FeSH^{++} + e$, за которой следует быстрое разложение образующегося комплекса:



В исследованиях [7] в роли катализатора выступает сероводород:



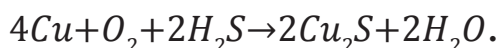
Электрохимическое поведение сульфидов железа изучено в работе [8]. Отмечается более низкое перенапряжение восстановления водорода по сравнению с железом, объясняемое каталитическим действием FeS_2 и продуктов его твердофазного восстановления:



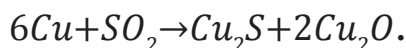
Высокую коррозионную активность нефти придают растворенные в ней сернистые соединения: сероводород, меркаптаны, а также элементарная сера [6–9].

Сухой сероводород при комнатной температуре способен взаимодействовать в присутствии кислорода с медью согласно следующей реакции:





Сернистый ангидрид образует с медью смешанные оксидные и сульфидные пленки:



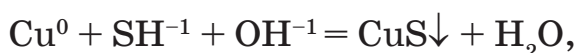
При демонтаже отработанных металлических сеток из технологических аппаратов в них проявляется «пятнистая» коррозия, связанная с тем, что максимумы коррозионных процессов происходят при определенных температурах именно в местах парообразования коррозионно-активных составляющих смесей, подвергшихся ректификации.

Учитывая литературные данные [4–10], следует остановиться на некоторых особенностях сульфидно-щелочной коррозии сеток, свойственных для данного технологического процесса в присутствии добавок NH_4OH (табл. 4), которые используются в качестве защиты от коррозии.

Как отмечалось ранее, материал, из которого изготовлены металлические сетки, относится к сталям аустенитного класса и характеризуется наличием мелкокристаллической структуры [5].

На основании приведенного в табл. 4 материала начало коррозии в сульфидно-щелочной среде сеточного материала можно объяснить за счет существования гальванической пары $\text{Fe}^0|\text{Cu}^0$, возникающей при контакте зерен, присутствующих в сетке металлов. Атомы железа, взаимодействуя с сульфид-ионами, образуют соответствующий сульфид, а катионы водорода, разряжаясь, образуют газообразный водород или, взаимодействуя с гидроксид-ионами, образуют воду.

По мере развития коррозионного процесса атомов железа освобождаются атомы меди, которые также вовлекаются в коррозионный процесс по следующим возможным реакциям:



Присутствие в составе осадков большого количества элементарной серы можно объяснить, предположительно, как ее непосредственным



Таблица 4

**Физико-химические характеристики процесса коррозии
на металлических сетках технологических аппаратов [6–10]**

№ п/п	Показатель	Значение показателя	
<i>Тип электродной реакции</i>		<i>ЭДС (среда реакции)</i>	
1	Fe ²⁺ / Fe	–0,44 (кислая)	
2	FeO(OH) / Fe(OH) ₂	–0,67 (щелочная)	
3	Cu ₂ O / Cu	+0,47 (кислая)	
4	Cu ₂ O / Cu	–0,37 (щелочная)	
5	S / H ₂ S	+0,14 (кислая)	
6	S / S ²⁻	–0,44 (щелочная)	
<i>Вид соединения</i>		<i>Произведение растворимости (ПР)</i>	
7	FeS ₂	8,0·10 ^{–16}	
8	FeS	6,3·10 ^{–18}	
9	Fe(OH) ₃	4·10 ^{–38}	
10	Cu ₂ S	2,5·10 ^{–48}	
11	CuS	6,3·10 ^{–38}	
<i>Вид катиона</i>		<i>Значения pH</i>	
		начало осаждения*	полное осаждение**
12	Железо Fe ⁺²	7,5	9,7
13	Железо Fe ⁺³	2,3	4,1

содержанием в перерабатываемом нефтяном сырье, так и за счет следующих реакций с участием H₂S как восстановителя, а также SO₄^{–2} иона, H₂SO₃ и SO₂, иона Fe³⁺ – в качестве окислителей [3]:





Для превращений по химическим реакциям (4) и (5) при повышенных температурах в присутствии катионов водорода равновесие реакций сдвинуто в сторону образования конечных продуктов. Для реакций (6)–(9) образование конечных продуктов происходит даже при комнатных температурах, и равновесие реакций целиком смещено в сторону образования упомянутых выше веществ.

Предлагаемый нами механизм возможен наряду с уже известными механизмами [6–9] и может использоваться для объяснения возникновения коррозии металлической сетки и образования сульфидов железа и меди, присутствие которых было установлено в составе отложений в ректификационном оборудовании и шлемовых трубах.

Таким образом, доступное количество серо- и железосодержащих продуктов в перерабатываемом нефтяном сырье составляет весьма большие количества [11–20].

Появление в системе катионов трехвалентного железа вполне объяснимо присутствием кислорода растворенного воздуха в перерабатываемом продукте. Реакция (2) практически аналогично соответствует процессу удаления металлической меди с печатных плат с помощью соли – трихлорида трехвалентного железа. Атомы хрома в коррозионном процессе практически не участвуют из-за высокого значения потенциала перенапряжения водорода, разрушаясь, металлическая структура отдает их в окружающую жидкую среду совместно с сульфидами железа, меди и, возможно, в виде сульфида меди.

Учитывая высокие скорости массопереноса из аппаратов с металлической сеткой, лучшую смачиваемость продуктов коррозии органическими веществами, вероятно, появляется возможность их переноса с парогазовой фазой (мелкокристаллические субстанции сульфидов железа и металлического хрома за исключением солей кальция и магния, в переносе которых участвует водная паровая фаза), и они поступают в пространство шлемовых труб, где, охлаждаясь, выделяются из реакционной массы в виде соответствующих отложений.



Из вышеизложенного следует, что при ведении технологического процесса на установке в аппаратах в виде металлических сеток происходит неуклонное и последовательное вымывание железа из нержавеющей сеток и частично меди, а также элементарной серы с уносом в жидкую фазу перерабатываемого продукта и с образованием сульфидов железа и меди.

Общеизвестным является и тот факт, что если в коррозионно-образующем растворе первоначально присутствуют катионы $Fe^{(+2,+3)}$, то они ускоряют процесс коррозии железа [21].

В ходе эксплуатации технологической установки МТУ были апробированы разнообразные ингибиторы коррозии и деэмульгаторы типа ТАЛ-25-13-Р по ТУ У 24.1-00135390-114-2002 с изменением 1, Адди ТОП по СТО 67177647-14-2012, ИКБ-4 и ИКБ-4-У по ТУ 38.101460-74, ДИН-4 по ТУ 2226-001-34743072–98 и т.д. [22-23]. При этом практически все использованные марки ингибиторов коррозии не смогли решить задачи снижения коррозии нержавеющей стали и образования твердых отложений в шлемовых трубах технологических аппаратов.

Создание нержавеющей сплавов путем образования гальванической пары железо–медь (с включением хрома и титана) и при полном отсутствии в составе меди является очень сложным и дорогостоящим процессом, в настоящее время экономически нецелесообразен и не является способом решения рассматриваемой проблемы – защиты от коррозии.

По мнению авторов, защиту от коррозии металлов и сплавов в технологических линиях и аппаратах, работающих при повышенных температурах, можно достичь лишь путем использования наноразмерных покрытий (предположительно на основе чистых металлов (Ni, Cr, Ti, Cd, Zn и т.д.) и бинарных соединений (таких, как нитриды титана и магния) [24–25].

Заключение

1. Исследован состав отложений в шлемовых линиях ректификационных колонн и змеевиках технологической печи МТУ, ключевыми компонентами которых являются сульфиды железа и меди, а также элементарная сера. Предложен механизм образования данных соединений в результате коррозии нержавеющей сталей марки 12Х18Н10Т в присутствии сернистых соединений.



2. Показано, что наиболее распространенные марки ингибиторов коррозии, применяемые в нефтепереработке, дают достаточную защиту от коррозии до тех пор, пока сами растворы находятся в жидком состоянии и не достигли своей точки кипения, то есть точки перехода в парогазовое состояние.

3. Предложено, что эффективную защиту от коррозии сеток из нержавеющей стали при температуре 150–250 °С можно достичь путем нанесения наноразмерных покрытий на основе чистых металлов и бинарных соединений.

Библиографический список:

1. Ревенко А.Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов. – Новосибирск: «Наука», 1994.
2. Лосев Н.В. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. – М.: «Наука», 1969.
3. Некрасов Б.В. Основы общей химии. – 3-е изд., испр. и доп. – М.: Химия, 1973. – Т. 1.
4. ГОСТ 5632-72. Легированные нержавеющие стали и сплавы коррозионно-стойкие, жаростойкие и жаропрочные.
5. Марочник сталей и сплавов / В.Г. Сорокин, А.В. Волосникова, С.А. Вяткин и др. – Под общ. ред. В. Г. Сорокина. – М.: Машиностроение, 1989.
6. Gragnolino G., Macdonald D. Intergranular Stress corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steel at Temperatures Below 1000 °C – A Review // Corrosion. – 1982. – Vol. 38, № 8. – P. 408–424.
7. Houyi Maa, Xiaoliang Chenga, Shenhao Chena, Chao Wang, Jiping Zhanga, Huaquan Yangb. An ac impedance study of the anodic dissolution of iron in sulfuric acid solutions containing hydrogen sulfide // J. Electroan. Chem. – 1998. – Vol. 451, № 3. – P. 11–17.
8. Подобаев Н.И., Козлов А.Н. Кинетика электродных процессов на железе и пирите в водном и неводном хлоридных растворах в присутствии сероводорода и серы // Защита металлов. – 1987. – Т. 23, № 4. – С. 648–653.
9. Сухотин А.М., Арчаков Ю.И. Коррозионная стойкость оборудования химических производств. Нефтеперерабатывающая промышленность. Справочное руководство. – Л.: Химия, Лен. отделение, 1990.



10. Турьян Я.И. Окислительно-восстановительные реакции и потенциалы в аналитической химии. – М.: Химия, 1989.
11. Latypova F.M., Tuktarova I.O., Katamanov V.L., Tsyurulnik R.F. Natural hydrocarbon raw materials as a source of sulphides receiving // J. Procedia Engineering. – 2015. – Vol. 113. – P. 37–42.
12. Латыпова Ф.М., Нугуманов Р.М., Бикташева Л.Ф., Туктарова И.О. Выделение и исследование состава сераорганических соединений высокосернистой нефти // SOCAR Proceedings. – 2016. – № 3. – С. 61–65.
13. Баннов П.Г. Процессы переработки нефти. – М.: ЦНИИТЭНефтехим, 2000.
14. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: учебное пособие для вузов. – Уфа: Гилем, 2002.
15. Туктарова И.О. Состав и закономерности выгорания коксовых отложений железоокисного катализатора переработки высокомолекулярного нефтяного сырья: Дисс. канд. техн. наук // Уфимский государственный нефтяной технический университет. – Уфа, 1995.
16. Vezirov R.R., Tuktarova I.O., Yavgil'din I.R., Kuz'mina Z.F., Telyashev E.G., Khairudinov I.R., Imashev U.B. Oxygen compounds in 350°C-EP fraction from thermocatalytic processing of heavy feed // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 1995. – Т. 31, № 6. – С. 285.
17. Telyashev E.G., Vezirov R.R., Yavgil'din I.R., Tuktarova I.O., Telyashev G.G., Imashev U.B. Elemental composition of deposits on natural iron oxide catalyst in processing medium-sulfur feed // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 1995. – Т. 31, № 6. – С. 288.
18. Telyashev E.G., Vezirov R.R., Yavgil'din I.R., Tuktarova I.O., Telyashev G.G., Imashev U.B. Chemical composition of the sediments formed upon the sulfur stock processing in the presence of the catalysts based on natural iron oxide // Химия и технология топлив и масел. – 1995. – № 6. – С. 28–30.
19. Везиров Р.Р., Горбань О.В., Туктарова И.О., Теляшев Э.Г., Имашев У.Б. Образование углеродных отложений при переработке углеводородного сырья на металлсодержащих катализаторах // Башкирский химический журнал. – 1996. – Т. 3, № 3. – С. 39–42.
20. Ахметов Л.И., Колбин А.М., Исмагилов Ф.Р., Подшивалин А.В., Туктарова И.О. Утилизация продуктов демеркаптанизации углеводородного сырья // Химия и технология топлив и масел. – 1999. – № 3. – С. 8–9.
21. Кеше Г. Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы. – М.: Металлургия, 1984.
22. Гараньков И.Н., Катманов В.Л., Назаров А.М., Туктарова И.О. О причинах образования отложений в шлемовых линиях ректификационного оборудования при нефтепереработке // Сборник материалов IX международной научно-



- практической конференции «Фундаментальная наука и технологии – перспективные разработки». – Уфа, 2016. – С. 189–190.
23. *Гараньков И.Н., Катаманов В.Л., Назаров А.М., Туктарова И.О.* Образование отложений в шлемовых линиях ректификационного оборудования при нефтепереработке: причины и пути решения проблемы // Сборник материалов XXX Международной научно-технической конференции, посвященной памяти академика Академии наук Республики Башкортостан Дилюса Лутфуллича Рахманкулова «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии». – Уфа, 2016. – С. 190–191.
24. *Ризванов Р.Г., Муликов Д.Ш., Каретников Д.В., Черепашкин С.Е., Ширгазина Р.Ф.* Коррозионная стойкость сварного соединения узла «труба – трубная решетка», полученного сваркой трением // Нанотехнологии в строительстве. – 2017. – Том 9, № 4. – С. 97–115. – DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-4-97-115.
25. *Павленко В.И., Черкашина Н.И., Ястребинский Р.Н.* Создание нанооболочки на поверхности дроби гидроксида титана // Нанотехнологии в строительстве. – 2016. – Том 8, № 6. – С. 102–119. – DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-6-102-119.

УВАЖАЕМЫЕ КОЛЛЕГИ!

**ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МАТЕРИАЛА ДАННОЙ СТАТЬИ
ПРОСИМ ДЕЛАТЬ БИБЛИОГРАФИЧЕСКУЮ ССЫЛКУ НА НЕЁ:**

Катаманов В.Л., Назаров А.М., Гараньков И.Н., Туктарова И.О. Исследование образования отложений в технологических аппаратах и коррозии контактных устройств из нержавеющей стали // Нанотехнологии в строительстве. – 2017. – Том 9, № 6. – С. 131–150. – DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-6-131-150.

DEAR COLLEAGUES!

THE REFERENCE TO THIS PAPER HAS THE FOLLOWING CITATION FORMAT:

Katamanov V.L., Nazarov A.M., Garankov I.N., Tuktarova I.O. Research of formation of deposits in technological devices and corrosion of contact devices from stainless steel. Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2017, Vol. 9, no. 6, pp. 131–150. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-6-131-150. (In Russian).

